

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-093110  
(43)Date of publication of application : 18.04.1991

---

(51)Int.CI. H01B 12/06  
B21C 1/00  
B28B 1/00

---

(21)Application number : 01-231192 (71)Applicant : CHIYOUUDENDOU HATSUDEN  
KANREN KIKI ZAIRYO GIJUTSU  
KENKYU KUMIAI  
(22)Date of filing : 05.09.1989 (72)Inventor : YOSHINO HISASHI  
YAMAZAKI MUTSUKI  
YAMASHITA TOMOHISA  
TORUN DEIN TAN

---

## (54) SUPERCONDUCTING WIRE-ROD

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the critical current density of a superconducting wire-rod as well as providing a metal base-body functioning as a stabilizing material by having at least the oxide superconducting layer formation plane of the metallic base-body to be formed of a plane prepared by the process of orienting the 100 crystal plane and/or 110 crystal plane of silver in parallel to the oxide superconducting layer formation plane.

**CONSTITUTION:** The oxide superconducting layer formation plane of a metallic base-body is made up of a plane prepared by the process of orienting the 100 crystal plane and/or 110 crystal plane of silver. Since the lattice constant ( $a$ -axis = 4.09&angst;) of silver crystal approximates to the lattice constant (3.8&angst; to 3.9&angst;) of each of  $a$ -axis of and  $b$ -axis of an oxide superconducting crystal, an oxide superconducting layer having the  $c$ -axial plane of the oxide superconducting crystal oriented directly on the surface of the metal base-body can be obtained by forming the oxide superconducting layer on the crystal plane of silver through a thin-film formation process. This provides improvement in the critical current density as well as providing metal base-body functioning as a stabilizing material to the superconducting layer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 平3-93110

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 B 12/06  
B 21 C 1/00  
B 28 B 1/00

識別記号 ZAA C  
ZAA H

厅内整理番号 8936-5G  
6778-4E  
7224-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)4月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 超電導線材

⑯ 特願 平1-231192  
⑰ 出願 平1(1989)9月5日

⑱ 発明者 芳野 久士 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 発明者 山崎 六月 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑳ 発明者 山下 知久 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

㉑ 発明者 トルン・ディン・タン 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

㉒ 出願人 超電導発電関連機器・

材料技術研究組合

大阪府大阪市北区西天満5丁目14番10号 梅田UNビル

㉓ 代理人 弁理士 須山 佐一

明細書

1. 発明の名称

超電導線材

2. 特許請求の範囲

(1) 長尺な金属基体と、この金属基体上に長手方向に連続して形成された酸化物超電導体層との複合体からなる超電導線材において、

前記金属基体の少なくとも酸化物超電導体層形成面は、銀の(100)結晶面および/または(110)結晶面が、前記酸化物超電導体層形成面に対して平行に配向した面により構成されていることを特徴とする超電導線材。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、酸化物超電導体を使用した超電導線材に関する。

(従来の技術)

1986年にBa-La-Cu-O系の層状ペロブスカイト型の酸化物が40K以上の高い臨界温度を有するこ

とが発表されて以来、酸化物系の超電導体が注目を集め、新材料探索の研究が活発に行われている。その中でも、液体窒素温度以上の高い臨界温度を有するY-Ba-Cu-O系で代表される欠陥ペロブスカイト型の酸化物超電導体や、Bi-Sr-Ca-Cu-O系およびTl-Ba-Ca-Cu-O系の酸化物超電導体は、冷媒として高価な液体ヘリウムに代えて、安価な液体窒素を利用できるため、工業的にも重要な価値を有している。

このような酸化物超電導体のエネルギー分野への応用を考えた場合、まず線材化することが必要となる。そこで、各種方法を用いて酸化物超電導体を線材化する試みがなされている。

酸化物超電導体を用いた超電導線材の作製方法としては、

(a) 金属管内に酸化物超電導体を封入し、これを線引き加工することによって線材化する方法、

(b) 酸化物超電導体粉末と有機バインダとを混合し、ノズルから押し出して線材化する

方法、

(c) 金属テープ上に溶射法や各種膜形成方法によって酸化物超電導体層を形成し、線材化する方法

などが知られている。

これら酸化物超電導体を用いた超電導線材の臨界電流密度は徐々に向上する傾向にあり、上記方法の中で特に(c) の方法が配向性に優れた酸化物超電導体層を得やすく、超電導特性の向上が期待できることから特に注目を集めている。

しかしながら、上記(c) の方法を適用し、直接金属基体上に酸化物超電導体層をスパッタ法や蒸着法などで形成したのでは、配向した酸化物超電導体層を得ることは非常に困難である。たとえば耐熱材料であるハスチロイ系合金からなる基体上にスパッタ法を用いて酸化物超電導体層を形成することが試みられているが、基体と酸化物超電導体が反応して界面に反応物を生成したり、また配向層が得られないなどの不都合が生じる。

そこで、配向層を得るための現実的な手法とし

に、金属基体を安定化材として機能させることができないという難点があった。

本発明は、このような従来技術の課題に対処するためになされたもので、金属基体上に配向性に優れた酸化物超電導体層を形成し、臨界電流密度の向上を図ると共に、金属基体を安定化材として機能させることを可能にした超電導線材を提供することを目的とするものである。

#### [発明の構成]

##### (課題を解決するための手段)

すなわち本発明は、長尺な金属基体と、この金属基体上に長手方向に連続して形成された酸化物超電導体層との複合体からなる超電導線材において、前記金属基体の少なくとも酸化物超電導体層形成面は、銀の(100)結晶面および/または(110)結晶面が、前記酸化物超電導体層形成面に対して平行に配向した面により構成されていることを特徴としている。

酸化物超電導体としては、多數のものが知られているが、本発明においては希土類元素含有のペ

では、酸化物超電導体と格子定数が近似したMgO層などを、金属基体上にバッファ層として形成し、このバッファ層上に酸化物超電導体層を薄膜形成する方法が採用されている。

このようなバッファ層を介した酸化物超電導体層の形成方法によれば、界面での反応を防ぐことができると共に、配向した酸化物超電導体層が得られ、臨界電流密度の向上を図ることができる半面、酸化物超電導体層と金属基体との界面にMgOのような絶縁層が介在するため、酸化物超電導体層と金属基体との電気的な導通をとることができないという欠点がある。したがって、使用中に酸化物超電導体層の一部が常電導状態に転移した場合に、金属基体へ電流をバイパスさせて超電導体を保護する、いわゆる安定化材として金属基体を機能させることができない。

##### (発明が解決しようとする課題)

上述したように、従来の薄膜法を適用した超電導線材では、酸化物超電導体の配向層を得るためにMgOなどのバッファ層を介在させているため

ロブスカイト型の酸化物超電導体や、Bi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超電導体、Tl-Ba-Ca-Cu-O系酸化物超電導体などが適用される。

希土類元素を含有しロブスカイト型構造を有する酸化物超電導体は、超電導状態を実現できるものであればよく、たとえば $RE_2\text{H}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系( $RE$ は、Y、La、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tb、Yb、Luなどの希土類元素から選ばれた少なくとも1種の元素を、HはBa、Sr、Caから選ばれた少なくとも1種の元素を、 $\delta$ は酸素欠陥を表し通常1以下の数、Cuの一部はTl、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Znなどで置換可能。)の酸化物などが例示される。なお、希土類元素は広義の定義とし、Sc、YおよびLa系を含むものとする。

また、Bi-Sr-Ca-Cu-O系の酸化物超電導体は、化学式： $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x \dots \dots \dots \text{(I)}$

： $\text{Bi}_2(\text{Sr},\text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_x \dots \dots \dots \text{(II)}$

(式中、Biの一部はPbなどで置換可能。)

などで表されるものであり、Tl-Ba-Ca-Cu-O系酸化物超電導体は、

化学式 :  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$  ..... (III)

:  $Tl_2(Ba,Ca)_2Cu_2O_x$  ..... (IV)

などで表されるものである。

本発明に使用される金属基体は、少なくとも酸化物超電導体層の形成面が銀により構成されているものであり、金属基全体を銀で構成してもよいし、また銀と固溶しにくい鉄、ニッケル、クロムおよびこれらの合金からなる芯材上に銀層を形成したものを用いることも可能である。また、金属基体の形状としては、テープ状、ワイヤ状など各種形状のものを用いることが可能である。

そして、これらいずれの場合においても酸化物超電導体層の形成面を、銀の(100)結晶面または(110)結晶面が形成面に対して平行に配向した面、もしくはこれらの混在した配向面により構成する。このように、酸化物超電導体層の形成面を銀の(100)結晶面や(110)結晶面とすることによって、この形成面に対してc面配向させた酸化物超電導体層を得ることが可能となり、特に(100)結晶面が酸化物超電導体層を配向させるのに適している。

結晶せることのが好ましい。この再結晶化によって、銀の結晶粒が粗大化すると共に、(100)結晶面の配向度が向上し、より酸化物超電導体の結晶方位を配向しやすくなる。

また、上記少なくとも表面を銀により構成した金属基体への酸化物超電導体層の形成方法としては、物理的蒸着法であるスパッタ法、反応性蒸着法、レーザ蒸着法、あるいは化学的蒸着法であるCVD法、MOCVD法など、各種薄膜形成方法を用いることが可能である。

#### (作用)

本発明の超電導体においては、金属基体の酸化物超電導体形成面が銀の(100)結晶面もしくは(110)結晶面による配向面により構成されている。これら銀の結晶面の格子定数( $a$ 軸 - 4.09 Å)は、酸化物超電導体結晶の $a$ 軸および $b$ 軸の格子定数(3.8 Å ~ 3.9 Å)に近似しているため、上記銀の結晶面上に酸化物超電導体層を薄膜形成法により形成することによって、金属基体表面に直接酸化物超電導体結晶のc面を配向させた酸化

なお、銀と他の金属との複合体によって金属基体を構成する際の銀層の厚さは特に限定されるものではないが、銀の配向性を考慮して実用的には1μm以上することが好ましい。また、複合法としては、芯材となる金属部材表面に銀層をメッキ法や各種膜形成法によって形成したり、機械的に芯材と銀とを一体化するなどの方法を採用することができる。

これら銀の結晶面の配向度は、(100)結晶面もしくは(110)結晶面、あるいはこれらが混在した状態で、酸化物超電導体層の形成面に対して60%以上平行に配向させる必要があり、特に銀の(100)結晶面が80%以上となるように配向させることが好ましい。

このような銀の(100)結晶面や(110)結晶面による配向面は、配向面方向に対して銀に圧延加工を施し、すべり面によって結晶方位を揃えることによって得ることができる。そして、圧延加工によって得られる結晶面は、(110)結晶面が無いやすいため、この後、熱処理を施すことによって再

結晶化することが可能となる。したがって、臨界電流密度の向上が図れると共に、金属基体を超電導体に対する安定化材として機能させることができるとなる。

#### (実施例)

次に、本発明の実施例について説明する。

##### 実施例1

まず、銀素材に対して一定方向に圧延加工を施しつつ線引き加工を行い、幅10mm×厚さ1mmの長尺なテープ状基体を作製した。このようにして得た銀製テープ状基体の主面(圧力印加面)の結晶方位をX線回折により解析したところ、主面長手方向に対してほぼ平行となるように(110)面が配向していた。

次いで、この銀製テープ状基体に対して700℃ × 60分の条件で再結晶化のための熱処理を施した。熱処理後の同一面の結晶方位および結晶粒の大きさをX線回折により調べたところ、(100)面が配向しており、その配向度は80%であり、他は(110)面であった。また、結晶粒は0.5mm~2mmに粗大

化していた。

なお、この結晶面の配向度は、X線回折による各結晶面の強度比により測定した結果である。

次に、上記銀製テープ状基体を(100)面による配向面が裏面に対向するよう成膜装置内に設置し、この銀製テープ状基体を約700℃に加熱しつつ、Y、Ba、Cuをそれぞれ加熱離脱させ、膜厚モニターで膜厚を1μmに制御しながら銀製テープ状基体の(100)面による配向面上に連続して堆積させて超電導線材を作製した。

なお、成膜の際に銀製テープ状基体の表面近傍に酸素をノズルから吹付け、さらに高周波で励起しつつ供給した。また、各離脱元素はクラスター化させてイオン化し、加速して着陸させると共に、膜組成が $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ となるように各離脱元素の量を調整した。

このようにして得た超電導線材の酸化物超電導体層の結晶方位をX線回折により解析したところ、第1図に示すように、銀製テープ状基体の(100)面による配向面においてc面が平行に配向されて

した。

このようにして得た超電導線材の酸化物超電導体層の結晶方位をX線回折により解析したところ、銀製表面に対して酸化物超電導体のc面が平行に配向していることを確認した。また超電導特性は、臨界温度が85Kで、77Kにおける臨界電流密度は $8 \times 10^3 A/cm^2$ であった。

#### 比較例1

まず、板状のステンレス芯材の表面に銀を電気メッキによって被覆して複合金属基体を作製した。得られた複合金属基体の銀層の結晶方位をX線回折により解析したところ、銀の結晶面は(111)方向に配向していた。

次に、上記複合基体の銀層上に実施例1と同一条件で $Y-Ba-Cu-O$ 系酸化物超電導体層を形成して超電導線材を作製した。

得られた酸化物超電導体層は、82Kで超電導状態を示したが、その結晶方位をX線回折によって解析したところ、粉末X線回折パターンと同様な回折ピークが得られ、特にc面の配向は認められ

いることを確認した。また超電導特性は、臨界温度が85Kで、77Kにおける臨界電流密度は $1 \times 10^3 A/cm^2$ であった。

#### 実施例2

芯材としてニッケルを用い、まずニッケル芯材の表面に銀をメッキにより被覆し、次いでこの複合材に対して一定方向に圧延加工を施しつつ擦引き加工を行い、幅10mm×厚さ1mmの長尺なテープ状基体を作製した。なお、表面の銀層の厚さは5μmであった。次いで、この複合テープ状基体に対して700℃ × 30分の条件で再結晶化のための熱処理を施した後、銀表面の結晶方位および結晶粒の大きさをX線回折により調べたところ、結晶粒が1~2mmに粗大化していると共に、実施例1と同様に正面長手方向に対して平行に(100)面が配向しており、その配向度は70%であった。

次に、上記複合テープ状基体をその銀層が裏面に対向するよう成膜装置内に設置し、実施例1と同一条件で厚さ約1μmの $Y-Ba-Cu-O$ 系酸化物超電導体層を連続して形成して超電導線材を作製

なかった。

#### [発明の効果]

以上の実施例からも明らかなように、本発明の超電導線材は、酸化物超電導体の超電導電流が流れやすいc面が金属基体の長手方向に配向したものとなり、しかもこのような配向性を有する酸化物超電導体層が金属基体上に直接形成されたものである。したがって、臨界電流密度のような超電導特性に優れると共に、金属基体が安定化材として機能するため、安定して超電導特性を發揮することが可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の超電導線材のX線回折結果を示す図である。

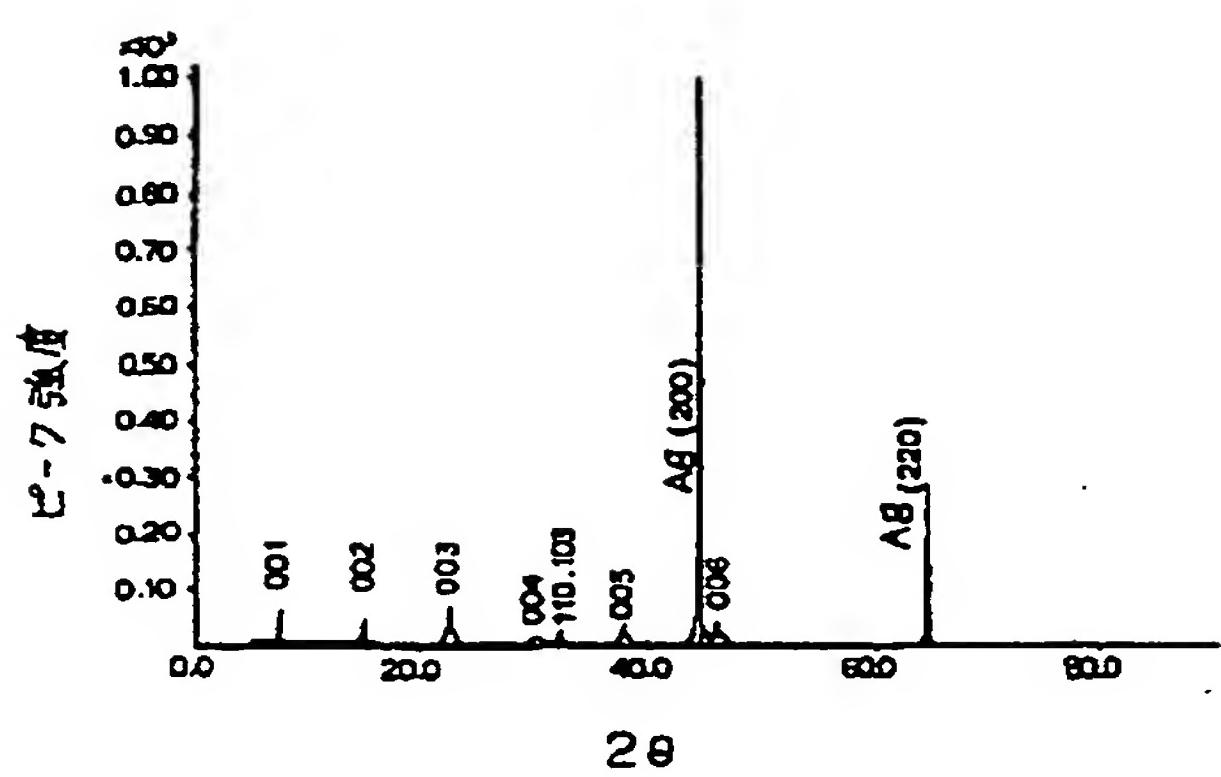
出願人

超電導発電関連機器・

材料技術研究組合

代理人弁理士

須山佐一



第1回